# I. Ueber das Molekulargewicht der überschwefelsauren und übermolybdänsauren Salze.

# II. Ueber die dispersionsfreie Molekularrefraktion einiger organischer Verbindungen.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

Erlangung der Doctorwürde

EINER HOHEN

PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT

VON

GUIDO MOELLER

aus Berlin.

12. Juli 1893.

BERLIN 1893.

BUCHDRUCKEREI C. BERG, S.W., ALTE JACOB-STRASSE 35.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0121

# Ueber das Molekulargewicht der überschwefelsauren und übermolybdänsauren Salze.

Im Jahre 1878 fand Berthelot[1]), dass bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure der aktive Sauerstoff nicht nur in Gestalt von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd, sondern auch einer neuen sauerstoffreicheren Säure, der Ueberschwefelsäure, auftritt. Berthelot versuchte die neue Säure, der er die Formel $S_2 O_7$ zuschrieb, aus dem Gemisch der Produkte der Elektrolyse durch Barythydrat abzuscheiden. Er erhielt dabei auch thatsächlich ein lösliches Bariumsalz der Ueberschwefelsäure. Er fand ferner, dass die Säure nur in der Kälte beständig ist, dass sie sich dagegen beim Erwärmen unter Abgabe von Sauerstoff schnell zersetzt, nach der Formel:

$$S_2 O_7 + 2 H_2 O = 2 H_2 SO_4 + O.$$

Berthelot, der das Bariumpersulfat allein in reinerem Zustande erhielt, giebt an, dass neben der Ueberschwefelsäure Wasserstoffsuperoxyd entsteht, während nur ein Theil des entstehenden aktiven Sauerstoffs Ozon wäre. Er zeigt auch, dass Wasserstoffsuperoxyd nur bei der Elektrolyse einer Lösung von Schwefelsäure in Wasser auftritt, welche weniger als zwei Moleküle $H_2 O$ auf ein Molekül $H_2 SO_4$ enthalte.

Zur Feststellung der Zusammensetzung der Ueberschwefelsäure führte Berthelot[2]) eine Synthese der genannten Säure aus. Er liess einen Induktionsstrom von hoher

[1]) Comptes rendus 1878 I p. 20 u. 71 u. 1891 I 112.

[2]) Annales de ch. et ph. 5e série t. XXI.

und Kaliumsulfat und fand nach einigen Tagen eine Anzahl kleiner, weisser Krystalle, die er anfangs für Sulfat hielt, später jedoch als Kaliumpersulfat identifizirte.

Er fand dann, dass man das Persulfat durch Elektrolyse des sauren Kaliumsulfates in jeder Quantität darstellen kann. Er beschreibt das Salz als schwer löslich in kaltem Wasser und hebt seine oxydirenden Eigenschaften hervor. Es macht Jod aus Jodkalium frei, zerstört organische Substanzen, oxydirt Eisenoxydullösungen, aus Nickel- und Silberlösungen wird Superoxyd abgeschieden, ebenso aus Fehling'scher Lösung Kupferoxyd. Es oxydirt Alkohol zu Aldehyd und bleicht organische Pflanzenfarben.

Marshall erhielt das Kaliumpersulfat aus konzentrirten Lösungen in feinen Nadeln, aus verdünnteren beim langsamen Kühlen in tafelförmigen Blättchen. Eine genaue krystallographische Untersuchung hat er nicht vorgenommen. Analysirt wurde das Salz von Marshall durch einfaches Erhitzen, wobei es glatt in Kaliumsulfat unter Freiwerden von $SO_3$ und O nach der Gleichung

$$\begin{matrix} K\,SO_4 \\ K\,SO_4 \end{matrix} = K_2\,SO_4 + SO_3 + O$$

übergeht. Marshall giebt für das Kaliumpersulfat die Formel $K\,SO_4$ an und hält die doppelte Formel $K_2\,S_2\,O_8$ für unwahrscheinlich. Eine besondere Stütze für die Wahrscheinlichkeit der Formel $K\,SO_4$ gaben ihm die von Dr. James Walker festgestellten Zahlen für die elektrischen Leitvermögen von verdünnten Lösungen dieses Salzes. Walker[1]) fand die Werte,

| Verdünnung | molek. Leitvermögen |
|---|---|
| 64 | 125,0 |
| 128 | 130,0 |
| 256 | 135,6 |
| 512 | 139,0 |
| 1024 | 140,7 |

sodass die Differenz des ersten und letzten den Wert $\Delta = 15{,}7$ ergiebt, wie es Ostwald für die entsprechenden Leitvermögen des Kaliumperchlorats gefunden hatte. Walker

[1]) Chem. soc. 1891.

hat aber bei Zusammenstellung dieser Werthe ein Versehen begangen und ist daher auch zu einem unrichtigen Schlusse gelangt. Wir werden darauf im Laufe unserer eigenen Untersuchungen noch zurückkommen. Marshall machte noch weitere, interessante Beobachtungen über die Unfähigkeit des Kaliumpersulfates mit anderen Salzen Niederschläge infolge einer doppelten Umsetzung zu geben, da das Kaliumpersulfat weniger löslich ist, als die entsprechenden Salze der anderen Metalle. Er fand, dass 100 Theile Wasser bei $0^0$ nur 1,77 Theile Kaliumpersulfat lösen. Die Temperatur, bei welcher das Salz sich zersetzt, wollte Marshall bestimmen nach einer Methode ähnlich der der Schmelzpunktbestimmung. Eine feine mit pulverförmigem Salze gefüllte, möglichst evakuirte, mit Quecksilber abgesperrte Glasröhre wurde an einem Thermometer befestigt und in einem Schwefelsäurebad erwärmt. Bei $100^0$ begann die Gasentwicklung, das Quecksilber sank schnell, bei $250^0$ war aber noch ein Theil von dem Persulfat unzersetzt. Marshall gelangte zu keinem abschliessenden Resultate, da er sein Salz nicht frei von kleinen Spuren von Säure hielt.

Ausser dem Kaliumpersulfat stellte Marshall noch durch Elektrolyse das Ammoniumsalz dar durch doppelte Umsetzung das Bariumsalz und andere überschwefelsaure Salze.

Wie oben erwähnt, leitete Marshall aus seinen Analysen und besonders aus dem Leitvermögen die Formel $K SO_4$ für das Persulfat ab. Diese Formel unterliegt Bedenken aus dem Grunde, weil der Schwefel eine ungerade Valenzzahl haben müsste, wodurch dessen Stellung in dem natürlichen System der Elemente zweifelhaft werden würde.

Es bot daher eine Bestimmung des Molekulargewichts dieses Salzes ein theoretisches Interesse. Der Natur des Salzes nach war die Methode der Gefrierpunktserniedrigung allein anwendbar.

# Experimenteller Theil.

Nach dem von Marshall bekannt gemachten Verfahren wurden grössere Mengen des überschwefelsauren Kaliums durch Elektrolyse dargestellt. Die Anordnung des Apparates war folgende. In einem cylindrischen Glasgefässe befand sich die bei ca. 15° gesättigte Lösung von saurem schwefelsaurem Kali mit der aus einem dicken langen Platindrath bestehenden Anode. Die in diese Salzlösung gestellte Kathode, als welche man die Platinplatte eines Grove'schen Elementes benutzte, befand sich in verdünnter, in einer Thonzelle enthaltenen Schwefelsäure. Es erwies sich als vortheilhaft, worauf schon Berthelot hingewiesen hat, dem Strom an der Anode eine möglichst grosse Dichte zu geben. Durch die so vorbereitete und in Eiswasser gekühlte Zelle wurde der Strom von 6—8 Bunsenelementen ungefähr 10 Stunden hindurch geleitet. Bei gut geleitetem Versuch setzte sich bald ein dicker weisser Krystallbrei ab, der an der Saugpumpe vermittelst gehärteter Filter- oder Glaswolle von der Mutterlauge getrennt wurde. Beim Umkrystallisiren dieses Krystallbreies aus lauwarmem Wasser schieden sich feine 1 cm lange Nadeln ab aus verdünnteren Lösungen jedoch erst nach einiger Zeit dünne Tafeln. Die Abscheidung eines tiefschwarzen Niederschlages von Silbersuperoxyd bei Zusatz einer Lösung von Silbernitrat zu der Lösung des Salzes trat sofort ein und die Analysen ergaben, dass das Salz vollkommen rein war.

Die Analysen wurden nach 2 Methoden ausgeführt. Man setzte zu der Lösung einer gewogenen Menge des Persulfates ein abgemessenes Volumen einer Lösung von Mohr'schem Salze, deren Gehalt durch Titriren mit Kaliumpermanganat ermittelt war. Der Ueberschuss an Eisen-

ammonsulfat wurde durch Zurücktitriren mit Permanganat ermittelt. Die Resultate der so ausgeführten Analysen waren:

| | Angewandte Menge | Aktiver Sauerstoff | |
|---|---|---|---|
| | | Gefunden: | Berechnet: |
| I | 0,5060 g | 0,03044 | 0,02997 |
| II | 0,4002 „ | 0,0233 | 0,0237 |
| III | 1,2111 „ | 0,0715 | 0,0717 |

Bei der Verwandlung des Kaliumpersulfats in Kaliumsulfat durch Erhitzen ergaben sich folgende Resultate.

| | Angewandte Menge des $KSO_4$ | Menge des $K_2SO_4$ | |
|---|---|---|---|
| | | Gefunden: | Berechnet: |
| I | 1,1819 g | 0,7583 | 0,7617 |
| II | 0,6622 „ | 0,4259 | 0,4266 |

Das trockene Kaliumpersulfat musste in einem evakuirten Exsiccator gehalten werden, da es sich an feuchter Luft theilweise in saures Sulfat verwandelt. Die Krystalle enthielten einzelne sehr schöne Exemplare, über deren krystallographische Form mir Herr Dr. Fock, dem ich für die Liebenswürdigkeit, mit welcher er die betreffenden Messungen übernahm, zu grossem Danke verpflichtet bin, folgendes mittheilte:

„Krystallsystem: asymmetrisch

$a : b : c = 0{,}57564 : 1 : 0{,}57446$

$A = 81^0\ 25'$ $\quad \alpha = 81^0\ 21'$

$B = 94^0\ 7'$ $\quad \beta = 94^0\ 15\frac{1}{2}'$

$C = 90^0\ 39'$ $\quad \gamma = 91^0\ 16'$

Beobachtete Formen:

a = (100) $\infty$ P $\infty$

b = (010) $\infty \breve{P} \infty$

c = (001) O P

m = (110) $\infty$ P,

n = (1$\bar{1}$0) $\infty$ ,P

q = (011) ,$\breve{P}'$ $\infty$

p = (111) 'P

o = (11$\bar{1}$) P

v = (212) 1 P 2

„Die farblosen Krystalle sind theils prismatisch nach der Vertikalaxe, theils tafelförmig nach dem Brachypinakoid b.

Auch bei den ersteren herrschen die beiden Pinakoide a und b regelmässig vor, und die beiden Prismen m und n treten ebenso wie bei den tafelförmigen Individuen nur untergeordnet auf. Die Anordnung der Endflächen ist bei beiden Typen gleichmässig; neben der Basis c und dem Brachydoma q ist die Tetartopyramide p stets vorhanden, während die vordere abgeleitete Pyramide v häufig fehlt. Die hintere Tetartopyramide o erscheint zwar in den meisten Fällen, zeigt jedoch nicht selten ganz untergeordnete Ausdehnung".

„Die Krystalle stellen fast ohne Ausnahme Durchwachsungszwillinge dar. Als Zwillingsebene gilt das Brachypinakoid b, denn an dem Makropinakoid a konnte man bisweilen den einspringenden Winkel von ca. $1^1/_2{}^0$ beobachten, während das Brachypinakoid stets einfache Bilder gab. Die Durchwachsung ist noch insofern bemerkenswerth, als das Hemiprisma m, welches mit dem Brachypinakoid b einen etwa um $1^0$ kleineren Winkel bildet als das Hemiprisma n, vielfach im spitzen Winkel c auftritt und umgekehrt das Hemiprisma n im stumpfen Winkel c. Durch die Zwillingsbildung erhalten die Individuen völlig das Aussehen eines monosymmetrischen Krystalls. Einzelne Krystalle stellen auch Vierlinge dar; bei ihnen gesellt sich zur Zwillingsbildung nach dem Brachypinakoid noch eine solche nach dem Makropinakoid. Diese Individuen zeigen dann scheinbar die Symmetrie des rhombischen Systems".

| | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| a : b = (100) : (100) = | $89^0\ 21'$ | — |
| a : c = (100) : (001) = | $85^0\ 53'$ | — |
| b : c = (010) : (001) = | $81^0\ 25'$ | — |
| b : m = (010) : (110) = | $59^0\ 23'$ | — |
| b : q = (010) : (011) = | $66^0\ 48'$ | — |
| b : n = (010) : (1$\bar{1}$0) = | $60^0\ 25'$ | $60^0\ 21'$ |
| c : m = (001) : (110) = | $82^0\ 10'$ | $82^0\ 5'$ |
| q : a = (011) : (100) = | $85^0\ 53'$ | $85^0\ 50'$ |
| c : n = (001) : (1$\bar{1}$0) = | $90^0\ 45'$ | $90^0\ 44'$ |
| q : n = (011) : (1$\bar{1}$0) = | $98^0$ | $97^0\ 47'$ |
| q : m = (011) : (110) = | — | $74^0\ 58'$ |
| b : o = (010) : (111) = | $61^0\ 25'$ | $61^0\ 23'$ |

| | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| c : o = (001) : (111) = | 48° 23′ | 48° 29′ |
| a : o = (100) : (111) = | 53° 2′ | 53° 0′ |
| b : p = (010) : (110) = | 63° 49′ | 63° 50′ |
| c : p = (001) : (111) = | 44° 11′ | 44° 12′ |
| a : p = (100) : (111) = | 49° 18′ | 49° 17′ |
| b : v = (010) : (212) = | 73° 31′ | 73° 39′ |
| a : v = (100) : (212) = | 45° 17′ | 45° 36′ |
| c : v = (001) : (212) = | -- | 42° 26′ |

„Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach dem Brachypinakoid b. Durch das Brachypinakoid b tritt eine optische Axe scheinbar bei ca. 35° gegen die zugehörige Normale geneigt aus".

Das Salz krystallisirt, wie die Versuche ergaben, mit Kaliumpermanganat und Kaliumperchlorat nicht zusammen, wodurch der Isomorphismus der betreffenden Verbindungen ausgeschlossen ist.

Zur Bestimmung des Molekulargewichts des Kaliumpersulfates wurden die Gefrierpunkte einiger Lösungen mit Hilfe des bekannten Beckmann'schen Apparates ermittelt. Die Resultate dieser Versuche sind, wenn

d die Dichte der Lösung,
g die Menge des gelösten Salzes,
G die Menge des Lösungsmittels,
△ die Gefrierpunktserniedrigung,
M das aus der bekannten Formel $M = 100 \cdot 18{,}9 \frac{g}{\triangle G}$ berechnete Molekulargewicht bezeichnet:

| No. | d | g | G | △ | M |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 1,00199 | 0,5969 | 130,2960 | 0,084 | 103,07 |
| II | 1,0024 | 0,6831 | 130,8327 | 0,093 | 106,11 |
| III | 1,00565 | 1,3602 | 130,3869 | 0,183 | 107,74 |
| IV | 1,0011 | 0,4375 | 130,3273 | 0,064 | 99,135 |

Da nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation ein je nach der Concentration verschieden weit gehender Zerfall des gelösten Persulfates in seine Jonen anzunehmen ist, so muss das Molekulargewicht des Salzes zwischen 135

und 67,5 oder 270 und 90 liegen, je nachdem man gemäss der einfachen Formel einen Zerfall in 2 oder gemäss der doppelten einen Zerfall in 3 Jonen annimmt. Da nun die aus der Gefrierpunktserniedrigung berechneten Molekulargewichte zwischen diesen Grenzwerthen liegen, so war auf Grund dieser Beobachtungen allein eine Entscheidung nicht zu erbringen.

Es lässt sich aber unter Zugrundelegung der von Arrhenius aufgestellten Theorie eine Beziehung zwischen den Gefrierpunktserniedrigungen der Salzlösungen und ihren elektrischen Leitvermögen herleiten, und diese Relation giebt uns einen Beweis für die Richtigkeit der doppelten Formel des Kaliumpersulfates.

Ist M das der Formel entsprechende Molekulargewicht und Mw das in wässeriger Lösung gefundene, so kann man $M = i \,.\, Mw$ setzen, wo i eine Zahl darstellt, die grösser als 1 und bis 4 oder 5 wachsen kann. Der Faktor i giebt das Verhältniss der Anzahl der in der Lösung wirklich vorhandenen zu der nach der Formel anzunehmenden Zahl der Molekel an. Haben wir nämlich ein Salz, von dem jede Molekel in n-Jonen zerfallen kann, und stellt x den Bruchtheil dar, welcher zerfallen ist, so ist:

$$i = 1 - x + nx \text{ oder } i = 1 + (n - 1)\,x.$$

Denn sei N die Summe aller Molekel, so wird die Lösung offenbar x N zerfallene und (1 — x) N nicht zerfallene Molekel enthalten. Aus jeder dissociirten Molekel entstehen aber n-Jonen, folglich ist die Summe aller vorhandenen Molekel

$$(1 - x)\,N + nx\,N$$

und das Verhältniss dieser Summe zu der Zahl der ursprünglichen ist eben der Faktor i, den man auch den Dissociationsgrad nennt. Für unser Salz ist $n = 2$ für die Formel $K\,SO_4$ und $n = 3$ für die Formel $K_2\,S_2\,O_8$. Die Zahl x kann man ferner aus dem elektrischen Leitvermögen der Salze berechnen, wenn man in erster Annäherung das Leitvermögen und den Grad der Dissociation als einander proportional annimmt. Bezeichnen wir das molekulare Leitvermögen des gelösten Salzes bei der jeweiligen Verdünnung mit $\mu v$, bei unendlich

grosser Verdünnung dagegen, wo ein vollständiger Zerfall der gelösten Molekel in ihre Jonen angenommen werden muss, mit $\mu\infty$, so ist:

$$x = \frac{\mu v}{\mu\infty}$$

Es wurden demnach für dieselben Lösungen, die zur Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung gedient hatten, auch die molekularen Leitvermögen mit Hilfe der bekannten von Kohlrausch entwickelten Methode bestimmt. Die Werthe waren:

| No. | $\mu v$ | Gehalt der Lösung |
|---|---|---|
| I | 118,2 | 1 aeq. auf 29,544 Liter |
| II | 115,32 | 1 „ „ 25,93 „ |
| III | 109,74 | 1 „ „ 13,002 „ |
| IV | 126,93 | 1 „ „ 40,306 „ |

Setzt man für $\mu\infty$ den Wert ein, welchen eine $^1/_{1024}$ normale Lösung ergab, nämlich 145.89, so ergaben sich für die untersuchten Lösungen folgende Werte von x:

I. 0,8102
II. 0,7905
III. 0,7522
IV. 0,8700

Vergleicht man nun das aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete i mit dem $i_1$ bez. $i_2$, das sich aus dem Leitvermögen ergiebt, je nachdem man den Zerfall des Salzes in 2 oder 3 Jonen annimmt, je nachdem man ihm also die einfache oder die doppelte Formel zuschreibt, so ergiebt sich

| | für $KSO_4$ | | für $K_2S_2O_8$ | |
|---|---|---|---|---|
| No. | i (△) | i ($\mu v$) | i (△) | i ($\mu v$) |
| I | 1,3131 | 1,8102 | 2,6262 | 2,6205 |
| II | 1,2758 | 1,7905 | 2,5516 | 2,5810 |
| III | 1,2589 | 1,7522 | 2,5178 | 2,5044 |
| IV | 1,3648 | 1,8700 | 2,7296 | 2,7400 |

Ein Blick auf diese Zahlen lehrt unzweideutig, dass dem Salz die doppelte Formel zukommt.

Ein weiterer Beleg für diese Folgerung lässt sich mit Hilfe der von Ostwald entdeckten Gesetzmässigkeit erbringen, der zufolge zwischen der Zunahme der molekularen Leitfähigkeiten bei Verdünnung der Lösungen von 32 Litern auf 1024 Liter, und der Anzahl der Jonen, in welche das gelöste Salz verfällt, eine nahe Beziehung besteht. Die besagte Zunahme beträgt für die Salze einbasischer Säuren 10 bis 15, für die zweibasischer 20 bis 25 u. s. f.

Dr. Walker fand, wie schon früher erwähnt wurde, für die Zunahme der Leitfähigkeiten den Wert $\triangle = 15{,}5$ und stützte darauf seine Behauptung das Kaliumpersulfat gehöre einer einbasischen Säure an, habe also die Formel $KSO_4$. Nun hat aber Walker nicht die sonst übliche Differenz $\mu_{1024} - \mu_{32}$ genommen, sondern $\mu_{1024} - \mu_{64}$. Eine erneute Bestimmung des molekularen Leitvermögens des Kaliumpersulfats bei 25° C. in Verdünnungen von 32 Litern bis zu 1024 Litern ergab mir folgende Werte:

| V. | $\mu$ | $\mu$ | $\mu$ (mittel) |
|---|---|---|---|
| 32 | 122,00 | 122,01 | 122,005 |
| 64 | 129,42 | 130,84 | 130,13 |
| 128 | 132,03 | 136,00 | 134,02 |
| 256 | 138,00 | 140,12 | 139,06 |
| 515 | 142,0 | 144,0 | 143,00 |
| 1024 | 145,43 | 146,35 | 145,89 |

$\triangle = \mu_{1024} - \mu_{32} : 23{,}88.$

Nach unseren Messungen wäre also diese Differenz $\triangle = 24$ ca. d. h. ein Werth, wie ihn Ostwald für die Salze zweibasischer Säuren gefunden hat. Danach käme also auch dieser Gesetzmässigkeit zufolge dem Kaliumpersulfat die Formel $K_2 S_2 O_8$ zu.

## Ammoniumpersulfat.

In gleicher Weise wie das Kaliumsalz stellte ich durch Elektrolyse des sauren schwefelsauren Ammonium grössere Mengen des Ammoniumpersulfates dar. Da dieses Salz aber sehr viel leichter löslich ist, so war es einigermassen

schwierig dasselbe in grösseren Quantitäten rein zu erhalten. Besonders muss man auf die Concentration der ursprünglichen Lösung achten, da bei zu konzentrirten Lösungen sich das Salz nicht bildet. Es setzt sich beim Gelingen des Processes ein weisser, klebriger Niederschlag ab, der auf der Saugpumpe unter Ausschluss der feuchten Luft abfiltriert und aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt wurde. Die Krystalle waren schön ausgebildete rhombische Tafeln, die zuweilen 1—2 qcm gross waren. Die Analysen ergaben, dass das Salz hinreichend rein war. Es wurde das Salz mit Salzsäure erwärmt und die entstandene $H_2SO_4$ durch Bariumchlorid gefällt.

| Angewandte Menge | Bariumsulfat | |
|---|---|---|
| | Gefunden: | Berechnet: |
| I. 0,9887 g | 1,9995 | 2,0207 |
| II. 1,3087 „ | 2,6708 | 2,6748 |

Totale Menge an $SO_4$

| Gefunden: | Berechnet: |
|---|---|
| I. 83,9% | 84,2% |
| II. 84,08% | 84,2% |

Durch Titrirung mit Mohr'schem Salze wurde die Menge des aktiven Sauerstoffs bestimmt. Es ergab sich:

| Angewandte Menge | aktiver Sauerstoff | |
|---|---|---|
| | Gefunden: | Berechnet: |
| I. 0,4573 g | 0,03145 | 0,03209 |
| II. 0,9122 „ | 0,0641 | 0,0640 |

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes wurden die Gefrierpunkte der Lösungen von verschiedenen Concentrationen ermittelt. Es ergaben sich folgende Resultate:

| No. | d | g | G | △ | M |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 1,00420 | 1,4131 | 150,7575 | 0,205 | 86,41 |
| II | 1,00439 | 0,1850 | 129,8786 | 0,203 | 84,94 |
| III | 1,001724 | 0,4220 | 129,9597 | 0,073 | 84,07 |
| IV | 1,00378 | 0,9588 | 130,1345 | 0,161 | 86,49 |

Unter Annahme der doppelten Formel $(NH_4)_2S_2O_8$ auch für dieses Salz, wonach dasselbe in 3 Jonen zerfallen müsste, würde der Grenzwert des Molekulargewichts

$$M - \frac{228}{3} = 76$$

sein. Aus dem molekularen Leitvermögen wurde der Dissociationsgrad berechnet, unter der Voraussetzung, dass man für $\mu\infty$ denselben Werth nehmen kann, wie für das Kaliumsalz. In der That zeigen die Bestimmungen des Leitvermögens eine völlige Analogie mit dem Kaliumsalz. Es berechnen sich die Faktoren der einzelnen Lösungen zu nachfolgenden Werten.

| No. | für $NH_4\ SO_4$ | | für $(NH_4)_2\ S_2\ O_8$ | |
|---|---|---|---|---|
| | i (△) | i ($\mu_v$) | i (△) | i ($\mu_v$) |
| I | 1,326 | 1,750 | 2,652 | 2,501 |
| II | 1,3483 | 1,7705 | 2,6966 | 2,5410 |
| III | 1,358 | 1,829 | 2,716 | 2,659 |
| IV | 1,3227 | 1,8065 | 2,6454 | 2,6130 |

| No. | $\mu_v$ | Gehalt der Lösung: |
|---|---|---|
| I | 109,41 | 1 aeq. auf 12,225 Liter |
| II | 112,40 | 1 „ „ 12,553 „ |
| III | 120,94 | 1 „ „ 35,16 „ |
| IV | 117,66 | 1 „ „ 15,528 „ |

Auch bei diesem Salze stimmen also die auf zwei von einander völlig unabhängigen Wegen gewonnenen Werte der Arrhenius-, Vant-, Hoff'schen Zahl i überein, wenn man den Rechnungen die doppelte Formel $(NH_4)_2\ S_2\ O_8$ zu Grunde legt.

Die krystallographische Untersuchung des Ammoniumpersulfates durch Herrn Dr. Fock ergab folgende Resultate:

„Krystallsystem: monosymmetrisch

$a : b : c = 1{,}3001 : 1 : 1{,}1885$

$\beta = 76^0\ 11'$

Beobachtete Formen:

$a = (100)\ \infty P\ \infty$

$c = (101)\ o\ P$

$p = (111) - P$

$o = (111) + P$

$v = (212) + P_2$

Die farblosen Krystalle sind teils dick tafelförmig nach der Basis, teils von verzerrter Ausbildung, indem eine der Pyramidenflächen vorherrscht. Die grössten Individuen zeigen Dimensionen bis zu $12^1/_2$ mm. Im allgemeinen besitzen von den angegebenen Formen die Basis c das Orthopinakoid a und die hintere Hemipyramide o die gleiche Ausdehnung, während die vordere Hemipyramide p vielfach mehr zurücktritt und die hintere abgeleitete Hemipyramide v seltener und stets untergeordnet erscheint. Die Flächen geben gute Spiegelbilder.

| | | Beobachtet: | Berechne |
|---|---|---|---|
| a : c = (100) : (001) | = | $76^0\ 11'$ | — |
| o : c = ($\bar{1}$00) : (001) | = | $61^0\ 46'$ | — |
| o : a ($\bar{1}$11) : (100) | | $65^0\ 53'$ | — |
| o : c = ($\bar{1}$11) : (1$\bar{1}$1) | = | $88^0\ 34'$ | $88^0\ 35^1/_2'$ |
| p : c = ($\bar{1}$11) : (001) | = | $50^0\ 4'$ | $50^0\ 5'$ |
| p : a = (111) : (100) | = | $52^0\ 36'$ | $52^0\ 36'$ |
| p : p = (111) : (1$\bar{1}$1) | | $105^0\ 15'$ | $105^0\ 8'$ |
| v : c = ($\bar{2}$12) : (001) | = | — | $53^0\ 34'$ |
| v : v (212) : ($\bar{2}$12) | = | $51^0\ 53'$ | $52^0\ 0'$ |

Spaltbarkeit unvollkommen nach der Basis. Ebene der optischen Axe gleich der Symmetrie-Ebene. Feste Mittellinie scheinbar ca. $18^0$ gegen die Normale zur Basis im spitzen Winkel geneigt. 2 E ca. $27^0$. Dispersion kaum merklich.

## Kaliumpermolybdat.

Nachdem die Versuche mit überschwefelsauren Salzen unzweideutig die Bibasicität der Ueberschwefelsäure ergeben hatten, schien es von Interesse zu sein, die in neuerer Zeit von Péchard[1]) aufgefundenen übermolybdänsauren Salze in derselben Richtung zu untersuchen.

Péchard berichtete zuerst im Jahre 1891 in den Comptes rendus p. 720, dass das Wasserstoffsuperoxyd die molybdänsauren Salze in Permolybdate verwandele und auch die sonst unlösliche Molybdänsäure auflöse unter Bildung

[1]) Comptes rendus 1891 Bd. I p. 720.

einer tief orangefarbenen Lösung. Das so hergestellte Kaliumpermolybdat hätte die Formel $KO_4\,HO\,Mo_2\,O_7$. Die Krystalle gehörten dem triklinen System an. Das Ammoniumsalz sei nach der Formel $NH_4 . O_4\,HO\,Mo_2\,O_7$ zusammengesetzt.

Nach der Angabe Péchards stellte ich die beiden Salze aus dem Kaliumtrimolybdat bez. aus dem gewöhnlichen Ammoniummolybdat dar. Zur Darstellung des Kaliumtrimolybdats wurde die wasserfreie käufliche Molybdänsäure mit Kaliumkarbonat gekocht. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich das Kaliumtrimolybdat in verfilzten, weissen Krystallen aus. Das Kaliumtrimolybdat wurde umgeschmolzen, bis es zu einer hellen Substanz erstarrte. Die fein gepulverte Masse wurde mit Wasserstoffsuperoxyd von 20% versetzt, wobei meistens eine so heftige Reaktion auftrat, dass für Kühlung gesorgt werden musste. Aus der schön orangefarbenen Lösung schieden sich nach einigen Tagen die Krystalle in gut ausgebildeten Formen aus. Die Zusammensetzung des im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes wurde durch Bestimmung der Molybdänsäure ($Mo\,O_3$) ermittelt.

Das mit einer Säure versetzte Salz wurde erhitzt, die Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul versetzt und darauf vorsichtig Ammoniak hinzugefügt, bis der Niederschlag eine braune Farbe annahm. Der abfiltrirte mit einer verdünnten Auflösung von Mercuronitrat ausgewaschene Niederschlag wurde nach dem Trocknen im Wasserstoffstrom geglüht, wobei sich die Molybdänsäure bekanntlich zu $Mo\,O_2$ reducirt. Die Analysen ergaben, dass die wasserfreie Verbindung $K\,Mo\,O_4$ vorlag.

| Angewandte Menge: | $Mo\,O_2$ | |
|---|---|---|
| | Gefunden: | Berechnet: |
| I. 0,6775 g | 0,4325 | 0,4357 |
| II. 0,5169 „ | 0,3320 | 0,3324 |
| das ist: | $Mo\,O_3$ | |
| | I. 71,82% | 72,35% |
| | II. 72,25% | 72,35% |

Das durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf das gewöhnliche Ammoniummolybdat dargestellte, im Vacuum

getrocknete Ammoniumpermolybdat, wurde zur Ermittelung seiner Zusammensetzung einfach im Wasserstoffstrome geglüht.

Die Analyse ergab folgendes:

| Angewandte Menge: | $MoO_2$ | |
|---|---|---|
| | Gefunden: | Berechnet: |
| I. 0,9364 g | 0,6744 | 0,6739 |
| II. 1,2505 „ | 0,8990 | 0,8992 |
| das ist: | $MoO_3$ | |
| I. | 80,88% | 80,89% |
| II. | 80,87% | 80,89% |

Es wurden mit dem Beckmann'schen Apparat einige Gefrierpunktsbestimmungen zunächst mit Lösungen des Kaliumpermolybdats vorgenommen, deren Resultate in nachstehender Tabelle enthalten sind:

| No. | d | g | G | Δ | M |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 1,00806 | 1,0911 | 100,1892 | 0,101 | 202,6 |
| II | 1,0075 | 1,0198 | 100,5288 | 0,086 | 222,95 |
| III | 1,0099 | 1,6059 | 100,0134 | 0,136 | 219,9 |

Das molekulare Leitvermögen der Lösungen war:

| | V. | mol. Leitvermögen $\mu_v$ |
|---|---|---|
| I. | 1 aeq. auf 18,323 Liter | 90,5 |
| II. | 1 „ „ 19,668 „ | 92,1 |
| III. | 1 „ „ 12,469 „ | 85,4 |

Die drei Versuche ergeben für das Kaliumpermolybdat das Molekulargewicht 202,6, 222,95 und 219,9 während die Theorie es zu 199 ergiebt. Es zeigt somit das Kaliumpermolybdat angenähert die normale Gefrierpunktserniedrigung für die einfache Formel $KMoO_4$.

Der Schluss, dass dem Salze die einfache Formel $KMoO_4$ zukommt, wäre aber ein irriger, da die Lösungen verhältnissmässig gut leiten, mithin ein Zerfall des Salzes in Jonen anzunehmen ist, sodass dem Salz unzweifelhaft die doppelte Formel zuzuschreiben ist.

Dasselbe Resultat fanden wir für das Ammoniumpermolybdat. Die Gefrierpunktserniedrigungen ergaben das Molekulargewicht:

| No. | d | g | G | △ | M |
|---|---|---|---|---|---|
| I | 1,0020 | 0,6355 | 100,0242 | 0,065 | 184,7 |
| II | 1,0029 | 1,0807 | 100,00 | 0,110 | 185,6 |
| III | 1,0060 | 2,2143 | 194,143 | 0,113 | 190,76 |

Auch hier finden wir einen Wert, der höher ist als der für $NH_4 . Mo O_4$ berechnete 178. Die Molekulargewichte könnten, falls die Formel $NH_4 . Mo O_4$ giltig wäre, nur in den Grenzen 178 und 89 liegen, auf keinen Fall höher als 178, wie es unser Salz zeigt. Die doppelte Formel $(NH_4)_2 Mo_2 O_8$ dürfte also auch hier die richtige sein, da ebenfalls das Ammoniumpermolybdat gut leitet.

| No. | d | Verdünnung | Mol. Leitvermögen $\mu_v$ |
|---|---|---|---|
| I | 1,0020 | 1 aeq. auf 28,01 Ltr. | 109,01 |
| II | 1,0029 | 1 „ „ 16,5 „ | 88,12 |
| III | 1,0060 | 1 „ „ 15,65 „ | 67,88 |

Die krystallographischen Eigenschaften der beiden Permolybdate sind folgende:

„Kaliumpermolybdat $K_2 Mo_2 O_8$
Krystallsystem: monosymmetrisch.
$a : b : c = 0{,}6595 : 1 : 0{,}5911.$
$\beta = 66^0\ 10'.$

Beobachtete Formen:

a = (100) $\infty$ P $\infty$
b = (010) $\infty$ P $\infty$
c = (001) o P
m = (230) $\infty$ P $^3/_2$
q = (011) P $\infty$
v = (101) + P $\infty$

Die Krystalle sind meist kurz prismatisch nach der Vertikalaxe, nicht selten erreicht aber auch das Klinodoma q die gleiche Ausdehnung wie das Prisma m. Die Pinakoide a und c treten nur untergeordnet auf und das gleiche Verhalten zeigen in der Regel das Hemidoma r und die Symmetrieebene b. Sämmtliche Flächen — besonders die-

jenige des Prismas — erscheinen stets geknickt und geben mehrfache Bilder.

| | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| a : c = (100) : (001) | 66° 10′ | — |
| a : r = (100) : (101) | 52° 7′ | — |
| b : q (010) : (011) | 61° 36′ | — |
| o : q (100) : (011) | 69° 25′ | 69° 11′ |
| r : q (101) : (011) | 65° 9′ | 65° 22′ |
| m : c = (230) : (001) | 72° 13′ | 72° 34′ |
| m : r = (230) : (101) | 62° 46′ | 62° 55′ |
| m : q = (230) : (011) | 54° 35′ | 54° 22′ |
| m : q = (230) : (011) | — | 86° 49′ |

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ammoniumgermolybdat

Krystallsystem: monosymmetrisch

a : b : c = 0,4693 : 1 : 0,2956

β = 67° 20½′.

Beobachtete Formen:

b = (010) ∞ P ∞

m = (110) ∞ P

q = (011) P ∞

Die hellgelb gefärbten Krystalle sind meist dick tafelförmig nach der Symmetrieebene, teils auch kurz prismatisch nach der Vertikalaxe.

| | Beobachtet: | Berechnet: |
|---|---|---|
| b : m = (010) : (110) | 66° 35′ | — |
| b : q (010) : (011) | 74° 45′ | — |
| m : q = (110) : (011) | 113° 41′ | — |
| m : q = (110) : (011) | 63° 25′ | 63° 32′ |

Spaltbarkeit vollkommen nach der Symmetrieebene.

# II. Ueber die dispersionsfreie Molekularrefraktion einiger einfacher organischer Verbindungen.

Die Bestimmung des Brechungsexponenten organischer Verbindungen für Strahlen von unendlich grosser Wellenlänge führte man bisher in der Weise aus, dass man das Brechungsvermögen für einige Strahlen des sichtbaren Spectrums ermittelte und daraus mit Hilfe der bekannten Dispersionsformel von Cauchy:

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} + \ldots$$

den Brechungsexponenten für unendlich lange Wellen berechnete. Nachdem man sich jedoch sowohl durch experimentelle als durch theoretische Untersuchungen von der Unzulänglichkeit der genannten Dispersionsformel überzeugt hatte, begnügte man sich nach dem Vorschlage von J. W. Brühl damit, die Brechungsexponenten für Strahlen von möglichst grosser Wellenlänge — gewöhnlich die roten Strahlen des Wasserstoffspectrums — zu ermitteln und zur Auffindung etwaiger stöchiometrischer Beziehungen zu benutzen.

Durch die Untersuchungen von Hertz sind Mittel und Wege gefunden worden, die langen electromagnetischen Wellen messend zu verfolgen; und seitdem Arons und Rubens sowie Ellinger nachgewiesen haben, dass für diese Wellen die bekannte Maxwell'sche Beziehung derzufolge die Dielectricitätskonstante gleich dem Quadrat des Brechungs-

exponenten ist, mit voller Schärfe zutrifft, war die Möglichkeit gegeben für nicht leitende Substanzen das dispersionsfreie Brechungsvermögen zu bestimmen; um so mehr als die Untersuchungen von Lebedow und Cohn erkennen liessen, dass die Lorenz'sche Beziehung, derzufolge

$$\frac{k-1}{k+2} \cdot \frac{1}{d}$$

eine von der Temperatur unabhängige Konstante sein soll, mit voller Schärfe zutrifft.

Landolt und Jahn[1]), welche für eine Reihe von Kohlenwasserstoffen die Dielectricitätsconstanten und damit die dispersionsfreien Molekularrefractionen ermittelten, fanden, dass nur für die Paraffine die Giltigkeit der Cauchy'schen Formel noch annähernd bestehe, dass dagegen für die ungesättigten und aromatischen Kohlenwasserstoffe dieselbe nicht mehr zutreffe. Die letzteren zeigen sämmtlich anormale Dispersion.

Die Beziehung zwischen den Dielectricitätskonstanten und dem dispersionsfreien Brechungsvermögen hat die Feststellung der Konstanten von organischen Verbindungen in neuerer Zeit wichtig erscheinen lassen, und zwar um so mehr, als die genannte Untersuchung von Landolt und Jahn erkennen liess, dass das dispersionsfreie Brechungsvermögen der Kohlenwasserstoffe nicht wie das für die Strahlen des sichtbaren Spectrums ermittelte eine einfach additive Eigenschaft, sondern dass dasselbe in deutlicher und wie es scheint gesetzmässiger Weise von der Konstitution der Verbindung abhängt. Besonders um den zuletzt erwähnten Befund der Untersuchung von Landolt und Jahn noch an einigen anderen Verbindungen zu prüfen, unternahm ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Hans Jahn die Bestimmung der Dielektricitätskonstante für einige Chlor- und Bromverbindungen.

Die Dielektricitätskonstanten wurden nach der von Cohn und Arons[2]) vorgeschlagenen Modifikation der

[1]) Landolt u. Jahn, Berlin. Sitz.-Ber. 21. 7. 92.
[2]) Wiedem. Ann. 33. 13. 1888.

Silow'schen Methode ermittelt. Dieselbe beruht bekanntlich auf dem Helmholtz'schen Satz, dass die Anziehung, die zwei geladene Konduktoren aufeinander ausüben nicht nur von der zwischen ihnen bestehenden Potentialdifferenz, sondern auch von der Dielektricitätskonstante des sie umgebenden Dielektrikums abhängt.

Um die Bestimmung der Dielektricitätskonstante auch für weniger vollständige Dielektrika ausführbar zu machen, modificierten Arons und Cohn die ursprüngliche Silow'sche Methode. Sie wählten, um die Polarisation an Nadel und Quadranten zu vermeiden die Wechselströme eines Induktors als Quelle der Elektricität.

Die Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt:

Zwei von Tereschin angegebene Elektrometer wurden nebeneinander in den Stromkreis geschaltet. Die Elektrometer waren in folgender Weise konstruirt. Auf einem massiven Messingdreifusse ist eine starke Messingplatte befestigt, welche die weiteren Teile des Instrumentes trägt. Durch diese Platte gehen zunächst isoliert vier cylindrische Kastenquadranten. Die Quadranten tauchen in das gläserne zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmte Reservoir, das von unten mittelst Bajonnetverschlusses leicht angesetzt werden kann. Das Reservoir war möglichst klein gebaut. Der zur Aufhängung der Nadel dienende Platindraht geht durch die in der Mitte der Platte befindliche Oeffnung und ein über derselben befindliches Glasrohr zur Aufhängevorrichtung. Dieser Aufhängedraht dient zugleich als Zuleitung. Die Nadel besteht ebenfalls aus zwei senkrechten cylinderförmigen Quadranten, die an einem horizontalen Bügel befestigt sind. Die Nadel, wie alle in die Flüssigkeit eintauchenden Teile sind vergoldet.

Die Nadel und ein Quadrantenpaar jedes Elektrometers wurden dauernd zur Erde abgeleitet, während die übrigen vier Quadranten mit einander durch eine Leitung verbunden waren und durch einen Schlüssel mit der Elektricitätsquelle in Verbindung gesetzt werden konnte. Diese bestand aus der secundären Spirale eines Helmholtz'schen Induktors.

Das zweite Ende der sekundären Spirale war gleichfalls zur Erde abgeleitet und folglich auf dem Potential null gehalten. Zur Unterbrechung des primären Stromes wurde eine Stimmgabel mit Luftantrieb und Quecksilberkontakt benutzt. Die Elektrometer wurden in der Weise kalibriert, dass das eine auf konstantem Potential gehalten wurde, während man das andere durch Abzweigung von einem Siemens'schen Rheostaten mit Bruchteilen desselben Potentials lud. Der Sinus des Ablenkungswinkels oder für kleine Winkel die Tangente sollte dann dem Quadrat der Potentialdifferenz proportional sein. Dies ergab sich mit hinreichender Genauigkeit.

Die eigentlichen Messungen wurden in folgender Weise ausgeführt. Beide Elektrometer enthielten zunächst dieselbe Normalflüssigkeit. Bei verschiedener Potentialdifferenz, die man durch Einschaltung verschiedener Widerstände in den primären Strom herstellte, wurden dann die Ausschläge ermittelt. Als Normalflüssigkeit wurde Metaxylol gewählt, wegen seiner Reinheit und weil eine Reihe sehr gut stimmender Werte für die Dielektricitätskonstante bekannt war. Der Wert:

$$\frac{k-1}{k-2}\,\frac{1}{d} \qquad 0{,}3568$$

wurde allen Berechnungen zu Grunde gelegt.

Nach Ermittelung der Ablenkungen der zwei mit Xylol gefüllten Elektrometer wurde Elektrometer I entleert, mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt, während Elektrometer II bei allen Versuchen mit Xylol gefüllt blieb. Nun wurden wieder die Ablenkungen beider Elektrometer bei wechselndem Potential bestimmt, und es berechnet sich daraus die gesuchte Dielektricitätskonstante sehr leicht.

Bezeichnen wir die Potentialdifferenz zwischen Nadel und Quadranten der beiden Elektrometer bei der ersten Operation mit $P_I$, bei der zweiten mit $P_{II}$, seien $a_1$ und $a_2$ die der ersten resp. der zweiten Operation entsprechenden Ausschläge des Elektrometers I, $A_1$ $A_2$ die des Elektrometers II, seien k und $k_x$ die Dielektricitätskonstanten der

Normalflüssigkeit und der zu untersuchenden, so hat man die Gleichung:

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{k}{k_x} \cdot \frac{P_I^2}{P_{II}^2} \qquad \frac{A_1}{A_2} = \frac{P_I^2}{P_{II}^2}$$

somit ist dann:

$$\frac{k_x}{k} = \frac{A_1}{A_2} \cdot \frac{a_2}{a_1} \qquad k_x = k \cdot \frac{A_1\, a_2}{A_2\, a_1}$$

In der nachfolgenden Tabelle ist folgende Bezeichnung eingeführt:

t die bei der Beobachtung herrschende Temperatur,
d die entsprechende Dichte,
$\varphi$ $\frac{A_1\, a_2}{A_2\, a_1}$ das Verhältnis der Elektrometerausschläge,
k die der Temperatur t entsprechende D.-K. des Metaxylols,
$k_x$ die derselben Temperatur entsprechende D.-K. der untersuchten Flüssigkeit,
$\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$ die Lorentz'sche Konstante.

| Name der Substanz | t | d | $\varphi = \frac{A_1\, a_2}{A_2\, a_1}$ | k | $k_x$ | $\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Amylchlorid . . . | 10,4° | 0,87983 | 2,7708 | | | |
| | | | 2,7216 | | | |
| | | | 2,7810 | | | |
| | | | 2,7200 | | | |
| | | | 2,7835 | | | |
| | | | 2,7554 | 2,3577 | 6,4966 | 0,73528 |
| | 11,8° | 0,87836 | 2,7652 | | | |
| | | | 2,7952 | | | |
| | | | 2,7890 | | | |
| | | | 2,7855 | | | |
| | | | 2,7483 | | | |
| | | | 2,7766 | 2,3551 | 6,5391 | 0,735851 |
| Aethylenchlorid . | 0° | 1,2808 | 4,8056 | | | |
| | | | 4,8758 | | | |
| | | | 4,8473 | | | |
| | | | 4,8007 | | | |
| | | | 4,8186 | | | |
| | | | 4,8290 | 2,3431 ($t$ −16,3°) | 11,315 | 0,6048 |

| Name der Substanz | t | d | $\frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$ | k | $k_x$ | $\frac{k_x}{k_x + 1} \frac{1}{2} \frac{1}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Amylbromid . . . | 10,3° | 1,2241 | 2,7006 | | | |
| | | | 2,6645 | | | |
| | | | 2,6671 | | | |
| | | | 2,6706 | | | |
| | | | 2,6713 | | | |
| | | | 2,6748 | 2,3577 | 6,3066 | 0,52176 |
| | 10,2° | 1,2244 | 2,6065 | | | |
| | | | 2,5868 | | | |
| | | | 2,5945 | | | |
| | | | 2,5875 | | | |
| | | | 2,6114 | | | |
| | | | 2,5974 | 2,3577 | 6,1240 | 0,51511 |
| Aethylenbromid . | 10.4° | 2,1968 | 2.0507 | | | |
| | | | 2,0092 | | | |
| | | | 2,0663 | | | |
| | | | 2,0310 | | | |
| | | | 2,0405 | | | |
| | | | 2,0395 | 2,3577 | 4,8086 | 0,25163 |
| | 9,5° | 2,1982 | 2,0671 | | | |
| | | | 2,0713 | | | |
| | | | 2,0528 | | | |
| | | | 2,0474 | | | |
| | | | 2,0743 | | | |
| | | | 2,0626 | 2,3594 | 4,8666 | 0,25617 |
| | | | | | | 0,25540 |
| Brombenzol . . . | 10,5° | 1,5119 | 2,3558 | | | |
| | | | 2,3354 | | | |
| | | | 2,3278 | | | |
| | | | 2,3380 | | | |
| | | | 2,3385 | | | |
| | | | 2,3391 | 2,3576 | 5,5146 | 0,39737 |
| | 14,1° | 1,5072 | 2,2620 | | | |
| | | | 2,2673 | | | |
| | | | 2,2894 | | | |
| | | | 2,2685 | | | |
| | | | 2,2643 | | | |
| | | | 2,2703 | 2,3507 | 5,3368 | 0,3922 |
| | | | | | | 0,3948 |

| Name der Substanz | t | d | $\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$ | k | $k_x$ | $\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Chlorbenzol . . . | 16,5° | 1,1058 | 2,3551 | | | |
| | | | 2,3666 | | | |
| | | | 2,3856 | | | |
| | | | 2,3852 | | | |
| | | | 2,3814 | | | |
| | | | 2,3748 | 2,3460 | 5,5713 | 0,54600 |
| | 17,7° | 1,1046 | 2,3526 | | | |
| | | | 2,3748 | | | |
| | | | 2,3696 | | | |
| | | | 2,3692 | | | |
| | | | 2,3643 | | | |
| | | | 2,3661 | 2,3438 | 5,5457 | 0,54538 |
| | | | | | | 0,5457 |
| Benzylchlorid . . | 10,5° | 1,1172 | 2,9892 | | | |
| | | | 3,0396 | | | |
| | | | 3,0518 | | | |
| | | | 2,9550 | | | |
| | | | 3,0054 | | | |
| | | | 3,0083 | 2,3576 | 7,0923 | 0,59975 |
| | 15° | 1,1129 | 2,8940 | | | |
| | | | 2,8896 | | | |
| | | | 2,8882 | | | |
| | | | 2,8672 | | | |
| | | | 2,8816 | | | |
| | | | 2,8841 | 2,3490 | 6,7748 | 0,59135 |
| | | | | | | 0,5956 |
| Chlortoluol . . . | 18,2° | 1,0793 | 2,2432 | | | |
| | | | 2,2583 | | | |
| | | | 2,2598 | | | |
| | | | 2,2358 | | | |
| | | | 2,2415 | | | |
| | | | 2,2477 | 2,3428 | 5,2660 | 0,54398 |
| | 14,2° | 1,0832 | 2,2408 | | | |
| | | | 2,2560 | | | |
| | | | 2,2755 | | | |
| | | | 2,2760 | | | |
| | | | 2,2640 | | | |
| | | | 2,2625 | 2,3501 | 5,3178 | 0,54472 |
| | | | | | | 0,54435 |

| Name der Substanz | t | d | $\frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$ | k | $k_x$ | $\frac{k_x}{k_x - 1} \frac{1}{2} \frac{1}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Amylchlorid, tertiär | 17,2° | 0,86554 | 3,9581 | | | |
| | | | 3,9763 | | | |
| | | | 3,9915 | | | |
| | | | 3,9423 | | | |
| | | | 3,9691 | | | |
| | | | 3,9675 | 2,3117 | 9,3028 | 0,84858 |
| | 11,7° | 0,86805 | 3,9770 | | | |
| | | | 4,0189 | | | |
| | | | 4,0159 | | | |
| | | | 4,0135 | | | |
| | | | 3,9645 | | | |
| | | | 3,9978 | 2,3431 | 9,3674 | 0,84799 |
| | | | | t = 18° | | 0,8483 |
| Amylenbromid . . | 15,4° | 1,6666 | 2,3606 | | | |
| | | | 2,3706 | | | |
| | | | 2,3871 | | | |
| | | | 2,3700 | | | |
| | | | 2,3417 | | | |
| | | | 2,3660 | 2,3431 | 5,5437 | 0,36141 |
| | 13,2° | 1,6707 | 2,3615 | t = 18° | | |
| | | | 2,4257 | | | |
| | | | 2,4220 | | | |
| | | | 2,3886 | | | |
| | | | 2,3621 | | | |
| | | | 2,3920 | 2,3501 | 5,6222 | 0,36297 |
| | | | | | | 0,36219 |
| Anilin . . . . . | 14,3° | 1,0270 | 3,1652 | | | |
| | | | 3,1550 | | | |
| | | | 3,1412 | | | |
| | | | 3,0886 | | | |
| | | | 3,1010 | | | |
| | | | 3,1302 | 2,3503 | 7,3571 | 0,66152 |
| | 16,1° | 1,0241 | 3,0186 | | | |
| | | | 3,0412 | | | |
| | | | 3,0373 | | | |
| | | | 3,0381 | | | |
| | | | 3,0446 | | | |
| | | | 3,0359 | 2,3468 | 7,1248 | 0,65543 |
| | | | | | | 0,6585 |

| Name der Substanz | t | d | $\frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$ | k | $k_x$ | $\frac{k_x}{k_x} \frac{1}{2} \frac{1}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Chloranilin . . . | 15° | 1,2185 | 5,6732 | | | |
| | | | 5,6853 | | | |
| | | | 5,6727 | | | |
| | | | 5,7693 | | | |
| | | | 5,7452 | | | |
| | | | 5,7091 | 2,3490 | 13,410 | 0,66091 |
| | 16,5° | 1,2173 | 5,4283 | | | |
| | | | 5,4489 | | | |
| | | | 5,4105 | | | |
| | | | 5,4368 | | | |
| | | | 5,5107 | | | |
| | | | 5,4471 | 2,3460 | 12,779 | 0,65474 |
| | | | | | | 0,6578 |

Die Brechungsexponenten der untersuchten Körper wurden mit Hilfe eines Spektrometers von Hildebrand und Schramm nach der Methode der kleinsten Ablenkung für die drei Wasserstofflinien $H\alpha$ $H\beta$ $H\gamma$, sowie für gelbes Natriumlicht bestimmt. Der brechende Winkel des Hohlprisma betrug 60°. In der nachfolgenden Tabelle bezeichnet:

t die Temperatur der in dem Prisma enthaltenen Flüssigkeit

d die entsprechende Dichte

$\mu\alpha$ die der Linie $H\alpha$

$\mu\beta$ " " " $H\beta$ } entsprechenden Brechungs-

$\mu\gamma$ " " " $H\gamma$ } exponenten.

$\mu D$ " " " D }

A } die Konstanten der Cauchy'schen Dispersionsformel

B }

$$\mu = A + \frac{B}{\lambda_2}.$$

| Substanz | t | d | $\mu\alpha$ | $\mu\beta$ | $\mu\gamma$ | $\mu D$ | A | B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Amylchlorid . . . | 18,2° | 0,87197 | 1,4076 | 1,4150 | 1,4192 | 1,4097 | 1,3987 | 0,3851 |
| Amylbromid . . . | 12,8° | 1,2214 | 1,4427 | 1,4517 | 1,4570 | 1,4450 | 1,4317 | 0,4754 |
| Aethylenchlorid . | 17,0° | 1,2601 | 1,4444 | 1,4528 | 1,4577 | 1,4466 | 1,4342 | 0,4116 |
| Aethylenbromid . | 13,5° | 2,1940 | 1,5383 | 1,5526 | 1,5611 | 1,5421 | 1,5207 | 0,7598 |
| Brombenzol . . . | 13,2° | 1,5084 | 1,5585 | 1,5781 | 1,5904 | 1,5636 | 1,5339 | 1,0629 |

| Substanz | t | d | $\mu\alpha$ | $\mu\beta$ | $\mu\gamma$ | $\mu D$ | A | B |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Chlorbenzol . . | 15° | 1.1019 | 1,5219 | 1,5391 | 1,5499 | 1.5268 | 1,5003 | 0,9338 |
| Benzylchlorid . . | 15.4° | 1,1138 | 1,5367 | 1.5542 | 1,5652 | 1,5115 | 1.5146 | 0,9535 |
| Chlortoluol . . . | 15.4° | 1.0841 | 1,5213 | 1,5381 | 1.5486 | 1,5260 | 1,5003 | 0,9097 |
| Amylchlorid, tertiär | 13.5° | 0,86989 | 1,4051 | 1,4138 | 1,4181 | 1,4082 | 1,3956 | 0,4224 |
| Amylenbromid . . | 15° | 1,6700 | 1.5060 | 1,5178 | 1.5240 | 1,5094 | 1,4920 | 0,6040 |

Vergleicht man für diese Temperaturen die Quadratwurzeln der Dielektricitätskonstanten mit der Konstante A der Cauchy'schen Dispersionsformel, so ergeben sich folgende Resultate:

| | $\sqrt{k}$ | A |
|---|---|---|
| Amylchlorid . . . . . | 2,5284 | 1,3987 |
| Amylbromid . . . . . | 2,4853 | 1,4317 |
| Aethylenchlorid . . . . . | 3,259 | 1,4342 |
| Aethylenbromid . . . . . | 2,1940 | 1,5207 |
| Brombenzol . . . . . | 2,3274 | 1,5339 |
| Chlorbenzol . . . . . | 2,3504 | 1,5003 |
| Benzylchlorid . . . . . | 2,6291 | 1,5146 |
| Chlortoluol . . . . . | 2,3064 | 1,5003 |
| Amylchlorid, tertiär . . . . . | 3,0737 | 1,3956 |
| Amylenbromid . . . . . | 2,3648 | 1,4920 |

Für die von mir untersuchten Verbindungen ist also durchweg,

$$\sqrt{k} > A$$

dieselben zeigen also anormale Dispersion.

Für die auf unendlich lange Wellen bezogenen Molekularrefraktionen der untersuchten Substanzen ergeben sich folgende Werte, die den für die rote Wasserstofflinie bestimmten Molekularrefraktionen gegenüber gestellt sind.

| Substanz | $M\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}$ | $M\frac{\mu^2\alpha-1}{\mu^2\alpha-2}\frac{1}{d}$ |
|---|---|---|
| Amylchlorid . . . . . | 78,27 | 30,03 |
| Amylbromid . . . . . | 78,045 | 32,67 |
| Aethylenbromid . . . . . | 47,877 | 26,76 |
| Brombenzol . . . . . | 61,82 | 33,49 |

| Substanz | $M\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}$ | $M\frac{\mu^2\alpha-1}{\mu^2\alpha-2}\frac{1}{d}$ |
|---|---|---|
| Chlorbenzol . . . . . | 61,22 | 31,05 |
| Benzylchlorid . . . . . | 75,14 | 35,36 |
| Chlortoluol . . . . . | 68,68 | 35,46 |
| Anilin . . . . . | 61,13 | — |
| Chloranilin . . . . . | 83,67 | — |
| Amylchlorid, tertiär . . . . . | 90,11 | 29,95 |
| Amylenbromid . . . . . | 83,44 | 40,98 |
| Aethylenchlorid . . . . . | — | 20,81 |

Die beiden isomeren Amylchloride haben gleiche Molekularrefraktionen für Brechungsexponenten des roten Wasserstofflichtes, nicht aber für die dispersionsfreien Brechungsvermögen. Ebenso kommt dem Benzylchlorid sowie dem Chlortoluol derselbe Wert für das auf rotes Wasserstofflicht bezügliche Brechungsvermögen zu, während die dispersionsfreien molekularen Brechungsvermögen ziemlich stark von einander abweichen. Die homologen Körper zeigen wie die von Landolt und Jahn untersuchten Kohlenwasserstoffe ähnliche mit dem Molekulargewicht aufsteigende Werte

| | $M\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}$ | $M\frac{\mu^2\alpha-1}{\mu^2\alpha+2}\frac{1}{d}$ |
|---|---|---|
| Chlortoluol | 68,68 | 35,36 |
| Chlorbenzol | 61,22 | 31,05 |
| | 7,46 | 4,31 |

Die dispersionsfreien Molekularrefraktionen zeigen angenähert den doppelten Wert. Die Chlor- und Bromverbindungen desselben Kohlenwasserstoffs haben dieselbe Molekularrefraktion für unendlich lange Wellen, während dieselben für die rote Wasserstofflinie angenähert um konstante Werte abweichen.

| | $M\frac{k-1}{k+2}\frac{1}{d}$ | $M\frac{\mu^2\alpha-1}{\mu^2\alpha+2}\frac{1}{d}$ |
|---|---|---|
| Amylbromid | 78,045 | 32,67 |
| Amylchlorid | 78,27 | 30,03 |
| | | 2,64 |
| Brombenzol | 61,81 | 33,49 |
| Chlorbenzol | 61,22 | 31,05 |
| | | 2,44 |

Für streng vergleichbare Reaktionen wie die Ersetzung eines Wasserstoffatomes in Benzol und Toluol durch Chlor sind die Differenzen der Brechungsvermögen angenähert gleich

| | | | |
|---|---|---|---|
| Chlortoluol | 68,68 | Chlorbenzol | 61,22 |
| Toluol | 33,20 | Benzol | 25,16 |
| | 35,48 | | 36,06 |

Tritt das Chlor nicht in den Benzolkern, sondern in die Seitenkette, so findet man eine Differenz, die angenähert dem Mittel der Differenz zwischen Chlortoluol und Toloul einerseits, Amylchlorid und Pentan andrerseits ist:

$$45 . 21 = \frac{1}{2} (54 . 37 + 36 . 05)$$

Bei der Substitution eines Wasserstoffatomes im Anilin durch Chlor ergiebt sich:

| | |
|---|---|
| Chloranilin | 83,67 |
| Anilin | 61,13 |
| | 22,54 |

Es geht also aus diesen Versuchsdaten hervor, dass das dispersionsfreie Brechungsvermögen auch für die untersuchten Substitutionsprodukte keineswegs additiv, sondern in hohem Grade von der Konstitution abhängig ist.

Für die auf rotes Wasserstofflicht bezüglichen Molekularrefraktionen bestehen die soeben besprochenen Unterschiede nicht, wie folgende Zusammenstellung ergiebt:

| | $M \frac{\mu^2\alpha - 1}{\mu^2\alpha + 2} \frac{1}{d}$ |
|---|---|
| Amylchlorid | 30,03 |
| Pentan | 25,297 |
| | 4,733 |
| Chlorbenzol | 31,05 |
| Benzol | 25,92 |
| | 5,13 |
| Chlortoluol | 35,46 |
| Toluol | 30,78 |
| | 4,68 |
| Amylbromid | 32,67 |
| Pentan | 25,297 |
| | 7,373 |

$$M\,\frac{\mu^2\alpha - 1}{\mu^2\alpha + 2}\,\frac{1}{d}$$

| | |
|---|---|
| Brombenzol | 33,49 |
| Benzol | 25,92 |
| | 7,57 |
| Amylenbromid | 40,98 |
| Amylen | 24,65 |
| | $16{,}33 = 2 \times 8{,}17$ |

Hier ergeben sich also für die verschiedenen Verbindungen angenähert, wenn auch durchaus nicht scharf, konstante Differenzen.

Zwischen den dispersionsfreien Brechungsvermögen der Kohlenwasserstoffe und ihrer Bromverbindungen bestehen keine einfachen Beziehungen.

| | $M\,\frac{k-1}{k+2}\,\frac{1}{d}$ | $M\,\frac{\mu^2\alpha - 1}{\mu^2\alpha + 2}\,\frac{1}{d}$ |
|---|---|---|
| Brombenzol | 61,82 | 33,49 |
| Benzol | 25,16 | 25,92 |
| | 36,66 | 7,57 |
| Amylbromid | 78,05 | 32,67 |
| Pentan | 23,90 | 25,297 |
| | 54,15 | 7,373 |

Auffallend ist, dass der Eintritt von zwei Bromatomen in das Amylen gerade dieselbe Vergrösserung des Molekularbrechungsvermögens herbeiführt, wie der von einem Atom Brom in das Pentan.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Amylenbromid | 83,44 | Amylbromid | 78,05 |
| Amylen | 29,30 | Pentan | 23,90 |
| | 54,19 | | 54,15 |

Es wurden ferner die Dielektricitätskonstanten einiger Mischungen von bekannter Zusammensetzung ermittelt um festzustellen, ob sich die dispersionsfreien Brechungsvermögen der gemischten beiden Substanzen einfach addieren oder nicht. Es wurden gewogene Mengen der Chloride und Bromide der Amylgruppe sowie zweier Alkohole mit Xylol in verschiedenen Verdünnungen gemischt. Die Dielektricitätskonstanten dieser Mischungen geben die folgenden Tabellen:

| Name der Substanz | t | d | $\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$ | k | $k_x$ | $\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Toluol . . . . . | 14° | 0,87131 | 1,0091 | | | |
| | | | 0,9956 | | | |
| | | | 0,9923 | | | |
| | | | 1,0014 | | | |
| | | | 1,0091 | | | |
| | | | 1,0007 | 2,3506 | 2,3525 | 0,3566 |
| Mischung v. Toluol u. Metaxylol, enthält pro Gewichtseinheit 0,49316 g Xylol 0,50684 g Toluol. | 14,12° | 0,87017 | 1,0063 | | | |
| | | | 1,0146 | | | |
| | | | 1,0203 | | | |
| | | | 1,0092 | | | |
| | | | 1,0065 | | | |
| | | | 1,0073 | | | |
| | | | 1,0177 | 2,3506 | 2,3759 | 0,3613 |
| | | | | | | 0,3567 berechnet |
| Amylalkohol . . . | 14,3° | 0,81593 | 6,7293 | | | |
| | | | 6,7768 | | | |
| | | | 6,7971 | | | |
| | | | 6,7893 | | | |
| | | | 6,8697 | | | |
| | | | 6,7904 | 2,3503 | 15,96 | 1,0209 |
| I. Mischung von Xylol und Amylalkohol enthält pro Gewichtseinheit 0,25788 Xylol 0,74212 $C_5H_{12}O$. | 14,6° | 0,82782 | 4,7577 | | | |
| | | | 4,8199 | | | |
| | | | 4,7380 | | | |
| | | | 4,8394 | | | |
| | | | 4,8261 | | | |
| | | | 4,7962 | 2,3497 | 11,270 | 0,9343 |
| | | | | | | 0,81964 berechnet |
| II. Mischung von Xylol und Amylalkohol enthält pro Gewichtseinheit 0,54896 Xylol 0,45104 $C_5H_{12}O$. | 14,7° | 0,84297 | 2,5248 | | | |
| | | | 2,4786 | | | |
| | | | 2,5164 | | | |
| | | | 2,5130 | | | |
| | | | 2,5281 | | | |
| | | | 2,5122 | 2,3494 | 5,9024 | 0,73593 |
| | | | | | | 0,64587 berechnet |
| III. Mischung von Xylol und Amylalkohol enthält pro Gewichtseinheit 0,79702 Xylol 0,20298 $C_5H_{12}O$. | 11,8° | 0,85675 | 1,3502 | | | |
| | | | 1,3505 | | | |
| | | | 1,3418 | | | |
| | | | 1,3327 | | | |
| | | | 1,3374 | | | |
| | | | 1,3425 | 2,3494 | 3,1540 | 0,48781 |
| | | | | | | 0,49160 berechnet |

| Name der Substanz | t | d | $\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$ | k | $k_x$ | $\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| IV. Mischung von Xylol und Amylalkohol enthält pro Gewichtseinheit 0,89015 Xylol 0,10985 $C_5 H_{12} O$. | 15° | 0,86205 | 1,1558<br>1,1383<br>1,1536<br>1,1638<br>1,1633<br>1,1549 | 2,3490 | 2,713 | 0,4216<br>0,42975<br>berechnet |
| Amylalkohol . . . (neue Probe) | 15,1° | 0,81535 | 6,7428<br>6,8006<br>6,7790<br>6,7987<br>6,7803 | 2,3488 | 15,925 | 1,0212 |
| I. Mischung von Amylalkohol und Xylol enthält pro Gewichtseinheit 0,70077 $C_5 H_{12} O$ 0,29923 Xylol. | 14° | 0,82990 | 4,5508<br>4,5510<br>4,5523<br>4,5488<br>4,5444<br>4,5489 | 2,3509 | 10,694 | 0,92019<br>0,82239<br>berechnet |
| II. Mischung von Amylalkohol und Xylol enthält pro Gewichtseinheit 0,45196 $C_5 H_{12} O$ 0,54804 Xylol. | 14° | 0,84309 | 2,5521<br>2,5422<br>2,5515<br>2,5458<br>2,5567<br>2,5498 | 2,3509 | 5,9942 | 0,74100<br>0,64587<br>berechnet |
| III. Mischung von Amylalkohol und Xylol enthält pro Gewichtseinheit 0,75852 Xylol 0,24148 $C_5 H_{12} O$. | 14° | 0,85573 | 1,4609<br>1,4598<br>1,4653<br>1,4832<br>1,4783<br>1,4685 | 2,3509 | 3,4523 | 0,52560<br>0,51662<br>berechnet |
| IV. Mischung von Amylalkohol und Xylol enthält pro Gewichtseinheit 0,87952 Xylol 0,12048 $C_5 H_{12} O$. | 14° | 0,86294 | 1,1686<br>1,1717<br>1,1843<br>1,1791<br>1,1764<br>1,1760 | 2,3509 | 2,7647 | 0,4292<br>0,43684<br>berechnet |

| Name der Substanz | t | d | $\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$ | k | $k_x$ | $\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Isobutylalkohol . . | 14° | 0,80717 | 8,2772 | | | |
| | | | 8,2694 | | | |
| | | | 8,1907 | | | |
| | | | 8,1357 | | | |
| | | | 8,1628 | | | |
| | | | 8,2072 | 2,3509 | 19,294 | 1,0643 |
| I. Mischung von | 13,5° | 0,82883 | 4,8102 | | | |
| Xylol u. Isobutyl- | | | 4,7941 | | | |
| alkohol enthält pro | | | 4,8696 | | | |
| Gewichtseinheit | | | 4,8199 | | | |
| 0,37093 Xylol | | | 4,8686 | | | |
| 0,62907 $C_4H_{10}O$. | | | 4,8325 | 2,3518 | 11,365 | 0,9357 |
| | | | | | | 0,8019 |
| II. Mischung von | 13,5° | 0,84303 | 2,7683 | | | berechnet |
| Xylol u. Isobutyl- | | | 2,7840 | | | |
| alkohol enthält pro | | | 2,7833 | | | |
| Gewichtseinheit | | | 2,7718 | | | |
| 0,59982 Xylol | | | 2,7632 | | | |
| 0,40018 $C_4H_{10}O$. | | | 2,7741 | 2,3518 | 6,5213 | 0,76873 |
| | | | | | | 0,63995 |
| III. Mischung von | 13° | 0,85765 | 1,4300 | | | berechnet |
| Xylol u. Isobutyl- | | | 1,4394 | | | |
| alkohol enthält pro | | | 1,4294 | | | |
| Gewichtseinheit | | | 1,4353 | | | |
| 0,81602 Xylol | | | 1,4363 | | | |
| 0,18398 $C_4H_{10}O$. | | | 1,4341 | 2,3529 | 3,3742 | 0,5151 |
| | | | | | | 0,4870 |
| IV. Mischung von | 13° | 0,86298 | 1,1803 | | | berechnet |
| Xylol u. Isobutyl- | | | 1,1844 | | | |
| alkohol enthält pro | | | 1,1960 | | | |
| Gewichtseinheit | | | 1,1868 | | | |
| 0,89766 Xylol | | | 1,1871 | | | |
| 0,10234 $C_4H_{10}O$. | | | 1,1869 | 2,3529 | 2,7925 | 0,43341 |
| | | | | | | 0,4292 |
| | | | | | | berechnet |
| I. Mischung von | 16° | 0,87283 | 1,8781 | | | |
| Amylchlorid und | | | 1,8438 | | | |
| Xylol enthält pro | | | 1,8715 | | | |
| Gewichtseinheit | | | 1,8916 | | | |
| 0,41444 Xylol | | | 1,8550 | | | |
| 0,58556 $C_5H_{11}Cl$. | | | 1,8680 | 2,3471 | 4,3844 | 0,60734 |
| | | | | | | 0,5794 |
| | | | | | | berechnet |

| Name der Substanz | t | d | $\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$ | k | $k_x$ | $\frac{k_x - 1}{k_x + 2}\frac{1}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| II. Mischung von | 16° | 0,87001 | 1,5001 | | | |
| Amylchlorid und | | | 1,4981 | | | |
| Xylol enthält pro | | | 1,49915 | | | |
| Gewichtseinheit | | | 1,4932 | | | |
| 0,66644 Xylol | | | 1,4896 | | | |
| 0,33356 $C_5 H_{11} Cl$. | | | 1,4961 | 2,3457 | 3,5094 | 0,52354 |
| | | | | | | 0,4836 |
| III. Mischung von | 16,7° | 0,87009 | 1,2790 | | | berechnet |
| Amylchlorid und | | | 1,2924 | | | |
| Xylol enthält pro | | | 1,2970 | | | |
| Gewichtseinheit | | | 1,2885 | | | |
| 0,79890 Xylol | | | 1,2812 | | | |
| 0,20110 $C_5 H_{11} Cl$. | | | 1,2874 | 2,3457 | 3,0198 | 0,46244 |
| | | | | | | 0,43323 |
| IV. Mischung von | 17,3° | 0,87015 | 1,7952 | | | berechnet |
| Amylchlorid und | | | 1,7888 | | | |
| Xylol enthält pro | | | 1,7818 | | | |
| Gewichtseinheit | | | 1,7678 | | | |
| 0,47532 Xylol | | | 1,7641 | | | |
| 0,52468 $C_5 H_{11} Cl$. | | | 1,7796 | 2,3446 | 4,1725 | 0,59017 |
| | | | | | | 0,5562 |
| V. Mischung von | 16,6° | 0,87009 | 1,4385 | | | berechnet |
| Amylchlorid und | | | 1,4617 | | | |
| Xylol enthält pro | | | 1,4706 | | | |
| Gewichtseinheit | | | 1,4555 | | | |
| 0,69369 Xylol | | | 1,4410 | | | |
| 0,30631 $C_5 H_{11} Cl$. | | | 1,4535 | 2,346 | 3,4098 | 0,51196 |
| | | | | | | 0,47322 |
| VI. Mischung von | 16,6° | 0,86903 | 1,2181 | | | berechnet |
| Amylchlorid und | | | 1,2245 | | | |
| Xylol enthält pro | | | 1,2330 | | | |
| Gewichtseinheit | | | 1,2134 | | | |
| 0,8453 Xylol | | | 1,2138 | | | |
| 0,1547 $C_5 H_{11} Cl$. | | | 1 2206 | 2,346 | 2,8634 | 0,4109 |
| | | | | | | 0,41561 |
| | | | | | | berechnet |

Bei den Mischungen der Alkohole mit Xylol ergiebt sich in concentrierteren Lösungen das beobachtete Brechungsvermögen grösser als das durch Summierung berechnete.

Erst in verdünnteren Lösungen stimmen die gefundenen und berechneten Werte annähernd überein.

Man könnte dieses Verhalten so erklären, dass die Molekularaggregate, aus denen die Alkohole nach den Messungen von Landolt und Jahn, sowie von Beckmann bestehen, zunächst auch eine Polymerisierung des Xylols bedingen.

Es war leider nicht möglich die Messungen mit der erwünschten Schärfe auch für verdünntere Lösungen auszuführen, um zu entscheiden, ob bei vorschreitender Verdünnung ein Zerfall der die Alkohole konstituierenden Molekularaggregate eintritt, wie Beckmanns kryoskopische Beobachtungen es wahrscheinlich gemacht haben.

Uebrigens ergiebt sich für Amylchlorid das beobachtete Brechungsvermögen durchweg grösser als das durch Summierung berechnete.

Schliesslich wurden die Dielektricitätskonstanten einiger Fettsäuren gemessen. Bei der Ameisensäure ergaben sich Schwierigkeiten, da ihr Leitvermögen schon zu hoch ist.

Die Essigsäure bot anfangs auch Hindernisse, da der zur Untersuchung benutzte Eisessig sehr stark Wasser anzieht, weshalb die Dielektricitätskonstante kontinuierlich zunahm. Es wurde jedoch eine Bestimmung möglich, als über den Eisessig eine Schicht von Paraffinöl gebracht wurde.

| Name der Substanz | t | d | $\varepsilon - \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$ | k | $k_x$ | $\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Essigsäure . . . | 16,5° | 1,0554 | 2 9913 | | | |
| | | | 2,9567 | | | |
| | | | 2,9460 | | | |
| | | | 2,9815 | | | |
| | | | 2,9833 | | | |
| | | | 2,9718 | 2,3460 | 6,9718 | 0,63068 |
| | 17° | 1,0545 | 3,0561 | | | |
| | | | 3,0214 | | | |
| | | | 3,0463 | | | |
| | | | 3,0039 | | | |
| | | | 3,0411 | | | |
| | | | 3,0338 | 2,3452 | 7,115 | 0,6362 |

| Name der Substanz | t | d | $\varphi = \frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$ | k | $k_x$ | $\frac{k_x}{k_x - 2} \frac{1}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Propionsäure . . . | 18,7° | 0,99483 | 1,3388 | | | |
| | | | 1,3414 | | | |
| | | | 1 3465 | | | |
| | | | 1,3443 | | | |
| | | | 1,3382 | | | |
| | | | 1,3419 | 2,3424 | 3,1133 | 0,418522 |
| | 18,7° | 0,99483 | 1,3330 | | | |
| | | | 1,3430 | | | |
| | | | 1,3480 | | | |
| | | | 1,3440 | | | |
| | | | 1,3347 | | | |
| | | | 1,3405 | 2 3424 | 3,1101 | 0,41888 |
| Buttersäure . . . | 16° | 0.9631 | 1.2297 | | | |
| | | | 1.2319 | | | |
| | | | 1,2360 | | | |
| | | | 1.2354 | | | |
| | | | 1.2280 | | | |
| | | | 1,2324 | 2,3475 | 2,8930 | 0,40170 |
| | 16° | 0,9631 | 2,2292 | | | |
| | | | 2,2318 | | | |
| | | | 2,2477 | | | |
| | | | 2,2279 | | | |
| | | | 2,2257 | | | |
| | | | 2.2325 | 2.3475 | 2.8923 | 0,40174 |
| Valeriansäure . . | 16.7° | 0.9323 | 1.1370 | | | |
| | | | 1.1219 | | | |
| | | | 1,1347 | | | |
| | | | 1,1332 | | | |
| | | | 1.1309 | | | |
| | | | 1.1316 | 2,3460 | 2,6546 | 0.38129 |
| | 16.7° | 0,9323 | 1,1232 | | | |
| | | | 1,1225 | | | |
| | | | 1,1222 | | | |
| | | | 1,1258 | | | |
| | | | 1,1112 | | | |
| | | | 1,1209 | 2,3460 | 2,6296 | 0,37756 |

| Name der Substanz | t | d | $\frac{A_1 a_2}{A_2 a_1}$ | k | $k_x$ | $\frac{k_x - 1}{k_x + 2} \frac{1}{d}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Isobuttersäure . . | 16,3° | 0,95435 | 1,1227 | | | |
| | | | 1,1289 | | | |
| | | | 1,1253 | | | |
| | | | 1,1266 | | | |
| | | | 1,1233 | | | |
| | | | 1,1254 | 2,3465 | 2,6408 | 0,37047 |
| | 16,3° | 0,95435 | 1,1208 | | | |
| | | | 1,1199 | | | |
| | | | 1,1175 | | | |
| | | | 1,2262 | | | |
| | | | 1,1240 | | | |
| | | | 1,1217 | 2,3455 | 2,6321 | 0,36920 |

Zwischen dem molekularen Brechungsvermögen der Propionsäure und der normalen Buttersäure ergiebt sich angenähert dieselbe Differenz wie die, welche Landolt und Jahn[1]) für die gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe gefunden haben.

| | M $\frac{k-1}{k+2} \frac{1}{d}$ | Differenz |
|---|---|---|
| Buttersäure | 35,271 | 4,359 |
| Propionsäure | 30,912 | |
| Hexan | 28,62 | $2 \times 4{,}79$ |
| Oktan | 38,19 | $2 \times 4{,}64$ |
| Dekan | 47,46 | |
| Amylen | 29,30 | $3 \times 4{,}66$ |
| Oktylen | 43,28 | $2 \times 4{,}82$ |
| Decylen | 52,91 | |

Die Differenz zwischen Isobuttersäure und Valeriansäure hat sich etwas grösser herausgestellt, wahrscheinlich in Folge nicht genügender Reinheit der ersteren.

[1]) Landolt und Jahn, Berlin. Sitz.-Ber. 21. 6. 92.

$$M\,\frac{k-1}{k+2}\,\frac{1}{d}$$

| | |
|---|---|
| Valeriansäure | 38,615 |
| Isobuttersäure | 32,47 |
| | 6,145 |

Das molekulare Brechungsvermögen der Essigsäure hat sich abnorm gross ergeben.

$$M\,\frac{k-1}{k+2}\,\frac{1}{d}$$

| | |
|---|---|
| Essigsäure | 37,92 |

Offenbar spielen hier die Molekularaggregate, auf die schon Horstmann sowie Ramsay und Young besonders für die Essigsäure hingewiesen haben, eine Rolle.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Sommer 1892 und Winter 1892—93 in der physikalisch-chemischen Abteilung des chemischen Instituts der Berliner Universität ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht meinem hochverehrten Lehrer Herrn Dr. Hans Jahn, auf dessen Anregung ich diese Arbeit unternommen habe, für die vielfältigen Unterstützungen meinen tiefgefühlten Dank auszusprechen. Ebenso sage ich dem Leiter des Instituts Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Landolt für sein vielseitiges Interesse meinen besten Dank.

# Vita.

Natus sum Guido Moeller Berolini die XXX mens. Maj. anni MDCCCLXIX patre Hermanno, quem morte mihi ereptum lugeo, matre Mathilda e gente Koch.

Postquam gymnasium Fridericianum per novem annos et Lessingianum per tres semestria frequentavi anno MDCCCLXXXIX in civium polytechnici Berolinensis numerum receptus per quattuor semestria studiis chemicis physicisque me incubui.

Deinde in civium universitatis Berolinensis numerum receptus per quattuor semestria eisdem studiis me dedi. Basileae Helvetiae studium finitum est quo in universitate examen rigorosum peregi.

Docuerunt me viri illustrissimi Consentius, Dilthey, Hirschwald, v. Hofmann, Hörmann, Jahn, König, Kundt, Landolt, Lampe, Liebermann, Paalzow, Rüdorff, Schmidt, Slaby, Tiemann, Witt.

Quibus omnibus viris optime de me meritis gratias ago quam maximas semperque habebo.